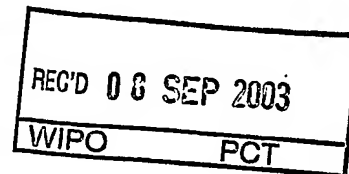


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 40 817.3

**Anmeldetag:** 30. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung hyperverzweigter,  
wasserlöslicher Polyester

**IPC:** C 08 G 63/78

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 08. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Dzierzon**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten  
5 hypervverzweigten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren  
Polyestern durch Umsetzung von
- mindestens einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäure-  
derivates (A) mit
  - 10 • mindestens einem Polyetherpolyol (B) mit n OH Gruppen,  
wobei  $n \geq 3$  ist,
- in Gegenwart eines Veresterungskatalysators bei Temperaturen  
von 40°C bis 160°C, wobei die Komponenten (A) und (B) in sol-  
15 chen Mengen eingesetzt werden, dass das molare Verhältnis der  
OH- und COOH-Gruppen 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n  
3, 4, 5 oder 6 beträgt.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n 3  
oder 4 beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, dass das molare Verhältnis der OH- und COOH-Grup-  
pen 1,8 : 1 bis 1 : 1,8 beträgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass das molare Verhältnis der OH- und COOH-Grup-  
30 pen 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass man die Reaktion unter vermindertem Druck aus-  
führt.
- 35 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Druck weniger als 500 mbar beträgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-  
40 zeichnet, dass der mindestens 3 OH-Gruppen aufweisende Poly-  
etherpolyol durch um ein Ethoxylierung und/oder Propoxy-  
lierung eines Moleküls mit mindestens 3 aciden H-Atomen er-  
hältlich ist.

45

## 2

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Ethoxylierung handelt.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin ein Diol als Kettenverlängerer (V) in einer Menge von nicht mehr als 40 mol % bezüglich der Menge der eingesetzten Polyetherpolyole eingesetzt wird.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Kettenverlängerers (V) nicht mehr als 20 mol % beträgt.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin eine monofunktionelle Carbonsäure oder ein monofunktioneller Alkohol als Kettenstopper (S) in einer Menge von nicht mehr als 10 mol % bezüglich der Menge der eingesetzten Polyetherpolyole (B) bzw. Diarbonsäuren (A) eingesetzt wird.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Kettenstoppers (S) nicht mehr als 5 mol % beträgt.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der erhaltene hypervverzweigte, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester in einem zusätzlichen Verfahrensschritt mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz (F), welches mit den OH- und/oder COOH-Endgruppen des Polyesters reagieren kann, umgesetzt wird.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Funktionalisierungsreagenz (F) um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäuren oder deren Derivaten, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monocarbonsäuren oder deren Derivaten, aliphatischen oder aromatischen Monoalkoholen, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoalkoholen, aliphatischen oder aromatischen Monoaminen, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoaminen, aromatischen oder aliphatischen Monoisocyanaten, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoisocyanaten, Carbo-diimidgruppen enthaltende Verbindungen oder Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen handelt.

## 3

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Veresterungskatalysator um ein Enzym handelt und die Polymerisation in Gegenwart eines Löse-  
mittels bei Temperaturen von 40°C bis 120°C durchgeführt wird.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei Temperaturen von 50°C bis 80°C durchgeführt wird.
18. Verfahren gemäß Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Enzym um eine Lipase oder eine Esterase handelt.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Enzym um *Candida antarctica* Lipase B handelt.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man das Enzym in immobilisierter Form einsetzt.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Veresterungskatalysator um einen sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysator handelt.
22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen von 60°C bis 160°C durchgeführt wird.
23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen von 80°C bis 150°C durchgeführt wird.
24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei einem Druck von nicht mehr als 100 mbar ausführt.
25. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare, hyperverzweigte Polyester, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24.
26. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester mit Hydroxylzahlen von 50 - 1000 mg KOH/g, Säurezahlen von 0 - 200 mg KOH/g, zahlenmittlere Molekulargewichte  $M_n$  von 300 - 15000 g/mol und Polydispersitäten  $M_w / M_n$  von

## 4

1,1 - 50, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24.

27. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie Hydroxylzahlen von 100 - 800 mg KOH/g, Säurezahlen von 1 - 100 mg KOH/g, zahlenmittlere Molekulargewichte  $M_n$  von 500 - 8000 g/mol und Polydispersitäten  $M_w / M_n$  von 1,2 - 20 aufweisen.
28. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren hyperverzweigten Polyestern nach einem der Ansprüche 25 bis 27 zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren.
29. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren hyperverzweigten Polyestern einem der Ansprüche 25 bis 27 zur Herstellung von Druckfarben, Klebstoffen, Beschichtungen, Lacken und Überzügen.

## Verfahren zur Herstellung hyperverzweigter, wasserlöslicher Polyester

### 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten hyperverzweigten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyestern aus Dicarbonsäuren und Poly-  
10 etherpolyolen, die mindestens 3 OH-Gruppen aufweisen. Sie betrifft weiterhin wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester, die durch ein derartiges Verfahren erhältlich sind, sowie die Verwendung von derartigen wasserlöslichen Polyestern zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensa-  
15 tionspolymeren sowie zur Herstellung von Druckfarben, Klebstoffen, Beschichtungen, Lacken und Überzügen.

Dendrimere, Arborole, Starburst Polymers oder hyperverzweigte Polymere sind Bezeichnungen für polymere Strukturen, die sich  
20 durch eine verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen.

Bei Dendrimeren handelt es sich um molekular einheitliche Makromoleküle mit einem hoch symmetrischen Aufbau. Sie weisen aufgrund  
25 der hohen Funktionalität und des hoch symmetrischen Aufbaues viele interessante Eigenschaften auf. Die Verwendung von Dendrimeren ist auf verschiedensten technischen Gebieten vorgeschlagen worden. Dendrimere müssen jedoch in vielstufigen Synthesen ausgehend von einem zentralen Startermolekül synthetisiert werden  
30 und sind deswegen sehr teuer. Dementsprechend ist ihre technische Verwendung auf Spezialfälle im Hochpreissektor beschränkt. Für eine breitere Anwendung sind wirtschaftlichere Alternativen zu Dendrimeren erforderlich.

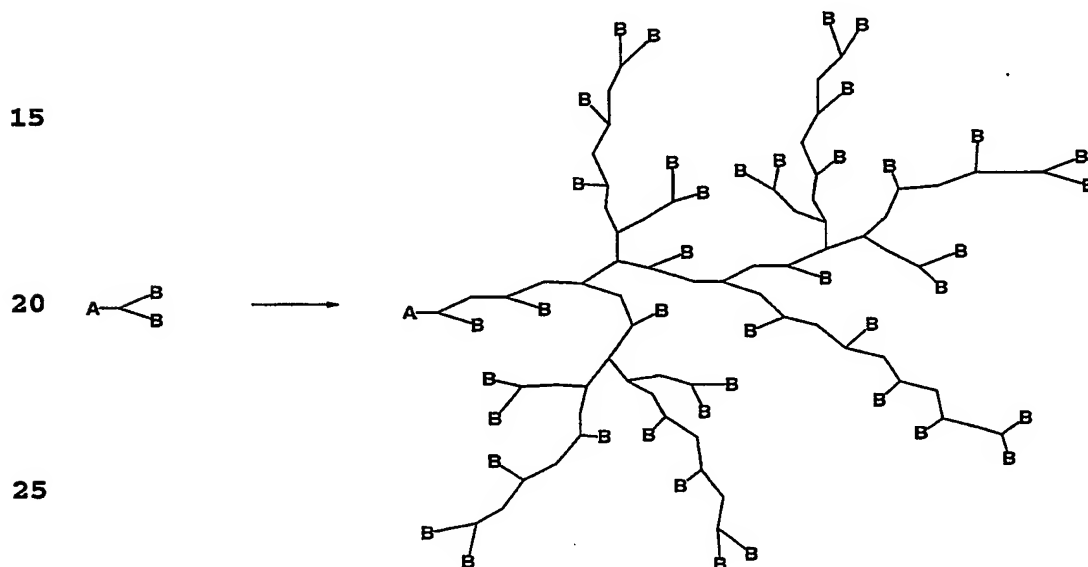
35 Im Gegensatz zu Dendrimeren sind hyperverzweigte Polymere sowohl molekular wie strukturell uneinheitlich. Sie weisen Äste unterschiedlicher Länge und Verzweigung auf. Der Begriff "Hyperverzweigte Polymere" ist beispielsweise in Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, Nr. 14, Seite 2499 bis 2506 sowie in der dort zitierten  
40 Literatur erläutert. Der Artikel offenbart auch typische Beispiele dieser Klasse von Polymeren.

Der Begriff "hyperverzweigt" bedeutet nicht einfach einen hohen Verzweigungsgrad eines Polymers. Charakteristisch ist vielmehr,  
45 dass hyperverzweigte Polymere besonders regelmäßig angeordnete Verzweigungsstellen aufweisen. Zur Synthese hyperverzweigter Polymerer eignen sich insbesondere so genannte  $AB_x$ -Monomere.

## 2

Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die unter Bildung einer Verknüpfung miteinander reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal pro Molekül enthalten und die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach.

- 5 Durch die Reaktion der besagten  $AB_x$ -Monomere miteinander entstehen unvernetzte Polymere mit regelmäßig angeordneten Verzweigungsstellen. Die Polymere weisen an den Kettenenden fast ausschließlich B-Gruppen auf. Abbildung 1 zeigt ein typisches Beispiel für ein hyperverzweigtes Polymeres, welches durch Umsetzung eines
- 10  $AB_2$ -Monomeren erhältlich ist.



- 30 Abb. 1 Syntheschema für hyperverzweigte Polymere aus  $AB_2$ -Monomeren.

- WO 93/17060 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von dendrimeren Polyestern. Ein Polyol als Startermolekül, bspw. Tri-
- 35 methylolpropan, wird mit Dimethylolpropionsäure in einer solchen Menge umgesetzt, dass ein Dendrimer der 1. Generation entsteht. Dendrimere höherer Generationen entstehen durch schrittweise Zugabe von Dimethylolpropionsäure. Der erhaltene Polyester kann anschließend weiter funktionalisiert werden. Abgesehen davon, dass
- 40 das Verfahren mehrstufig ist, ist auch Dimethylolpropionsäure teuer und das Verfahren erlaubt wenig Flexibilität.

- Unsere eigenen, noch unveröffentlichten Anmeldungen mit den Aktenzeichen DE 101 631 64.4 sowie DE 102 195 08.0 offenbaren Verfahren zur Herstellung hyperverzweigter Polyester durch enzymatische
- 45 oder saure Katalyse. Als Alternative zur Synthese aus  $AB_x$ -Molekülen wird auch die  $A_2 + B_x$ -Strategie offenbart. Aus Dicarbonsäuren

## 3

A<sub>2</sub> und Polyolen B<sub>x</sub> werden in situ AB<sub>x</sub>-Moleküle gebildet, die hyperverzweigte Polyester bilden. Die offenbarten Polymere sind jedoch nicht wasserlöslich und somit für die Verwendung in wässrigen Systemen ungeeignet. Polyetherpolyole als OH-Komponente sind 5 nicht offenbart.

Polyester, die Polyetherpolyole als Baustein enthalten, sind schon mehrfach offenbart worden.

10 US 4,983,712 offenbart die Herstellung strahlungshärtbarer Polyester aus einer Mischung von Terephthalsäure, Adipinsäure und ggf. weiteren Dicarbonsäuren einerseits, sowie einer Mischung aus einem ethoxylierten Triol bzw. Polyol und einem nicht ethoxylierten Diol im Überschuss andererseits. Das erhaltene Produkt 15 wird mit Acrylsäure weiter funktionalisiert. Die Umsetzung erfolgt in der Schmelze bei 180°C - 250°C. Die hohe Reaktionstemperatur führt jedoch zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Dehydratisierung, intermolekularer Vernetzung sowie zur Verfärbung des Produktes.

20

EP-A 383 118 offenbart die Herstellung vernetzbarer (Meth)acrylgruppen aufweisender Polyester aus ungesättigten Dicarbonsäuren, mindestens einem Etheralkohol, der 1 bis 4 OH-Gruppen aufweisen kann, sowie (Meth)acrylsäure.

25

EP-A 279 303 offenbart die Herstellung von strahlungshärtbaren Acrylaten durch Umsetzung von oxalkylierten, 2 - 6-wertigen Alkoholen, 2 bis 4-wertigen Carbonsäuren sowie Acryl- oder Methacrylsäure gefolgt von der Umsetzung überschüssiger Carboxylgruppen

30 mit Epoxiden.

GB-A 2 259 514 offenbart die Herstellung eines Polyesters zur Verbesserung der Wasserbenetzung von Gegenständen aus einem Gemisch eines (Poly)etherdiols und einem (Poly)etherpolyol einerseits, wobei der Anteil des Diols im Gemisch 30 bis 95 Gew. % 35 beträgt und einem Gemisch aliphatischen und alicyclischen Di- oder Polycarbonsäuren.

Die in den genannten Schriften offenbarten Polyester mit Polyetherpolyol-Einheiten können auch Verzweigungen aufweisen. Keine der Schriften enthält jedoch Angaben dazu, welche Bedingungen erforderlich sind, um im wesentlichen unvernetzte und hyperverzweigte, d.h. eine regelmäßige Verzweigungsstruktur aufweisende, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester zu erhalten.

45



## 4

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren hyperverzweigten Polyestern aus einfachen Monomeren bereitzustellen. Weiterhin sollte  
5 das Verfahren hohe Flexibilität aufweisen, um die Eigenschaften der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren hyperverzweigten Polyester auf einfache Art und Weise für bestimmte Anwendungen optimal anzupassen. Aufgabe war es weiterhin, neuartige wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester so-  
10 wie deren Verwendung zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren sowie von Druckfarben, Klebstoffen, Lacken und Überzügen bereitzustellen.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten hyperverzweigten, wasserlöslichen oder  
15 wasserdispergierbaren Polyestern gefunden, bei dem man

- mindestens eine Dicarbonsäure oder ein Dicarbonsäurederivat (A) mit  
20
- mindestens einem Polyetherpolyol (B), welcher n OH Gruppen aufweist, wobei  $n \geq 3$  ist,

in Gegenwart eines Veresterungskatalysators bei Temperaturen von  
25 60°C bis 160°C umgesetzt, wobei die Komponenten (A) und (B) in solchen Mengen eingesetzt werden, dass das molare Verhältnis der OH- und COOH-Gruppen 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

In einem weiteren Aspekt der Erfindung wurden wasserlösliche oder  
30 wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester gefunden, die nach dem geschilderten Verfahren erhältlich sind.

In einem dritten Aspekt der Erfindung wurde die Verwendung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, hyperverzweigten Polyestern zur Herstellung von Druckfarben, Klebstoffen, Beschich-  
35 tungen, Lacken und Überzügen gefunden.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

40 Bei den hyperverzweigten und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyestern gemäß vorliegender Erfindung handelt es sich um hyperverzweigte Polymere im eigentlichen Sinne, d.h. molekular und strukturell uneinheitliche Polymere. Molekular und strukturell einheitliche Dendrimere wie eingangs definiert gehö-  
45 ren nicht zum Umfange der Erfindung.

## 5

Für das erfindungsgemäße Verfahren müssen keine  $AB_x$ -Moleküle synthetisiert werden, sondern die entsprechenden Struktureinheiten werden in situ aus  $A_2$  und  $B_x$ -Molekülen erzeugt.

- 5 Zur Synthese wird mindestens eine Dicarbonsäure (A) oder ein geeignetes Derivat davon eingesetzt. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Dicarbonsäuren bzw. -derivate eingesetzt werden. Die Auswahl des Derivates ist dabei nicht beschränkt, vorausgesetzt, die Reaktion wird dadurch nicht negativ beeinflusst.

Geeignete Derivate sind insbesondere die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form oder Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Methyl- oder Ethylester, wobei es sich auch um gemischte Methylethylester handeln kann.

- Beispiele von Dicarbonsäuren (A) umfassen gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecan- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäure oder alicyclische carbon-säuren wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure. Die genannten Dicarbonsäuren können auch noch substituiert sein, beispielsweise mit einem oder mehreren Resten, wie Alkylgruppen, insbesondere  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Alkylengruppen wie Methylen oder Ethyriden oder Arylgruppen insbesondere  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylgruppen.

- Weitere Beispiele von Dicarbonsäuren (A) umfassen ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

- Bevorzugte Dicarbonsäuren (A) sind aliphatische Dicarbonsäuren, insbesondere Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure oder deren Mono- oder Dimethylester. Weiterhin bevorzugt sind Phthalsäure, Isophthalsäure sowie Terephthalsäure bzw. deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt ist Adipinsäure.

- Zur Synthese wird als zweite Komponente ein Polyetherpolyol (B) mit  $n$  OH-Gruppen eingesetzt, wobei  $n$  für eine natürliche Zahl größer oder gleich 3 steht. Bevorzugt steht  $n$  für 3, 4, 5 oder 6 und besonders bevorzugt für 3 oder 4.

- Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyetherpolyole eingesetzt werden.

## 6

Beispiele geeigneter Polyetherpolyole umfassen Oligoglycerine mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 50, bevorzugt von 2 bis 7 und besonders bevorzugt von 2 bis 4.

5 Weitere Beispiele umfassen Polyetherpolyole, die durch Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Verbindungen mit mindestens 3 Gruppen, die acide H-Atome aufweisen, erhältlich sind. Bevorzugt ist die Ethoxylierung.

10 Beispiele für Verbindungen, die mindestens 3 Gruppen mit aciden H-Atomen aufweisen, umfassen Alkohole, insbesondere gesättigte Alkohole, die mindestens 3 OH-Gruppen aufweisen, wie Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Ditrimehtylolpropan oder Pentaerythrol. Es können aber auch geeignete Amine oder Amino-

15 alkohole eingesetzt werden, wie beispielsweise Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Triethanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan oder Diisopropylethanolamin.

Der Grad der Ethoxylierung liegt üblicherweise zwischen 0,1 und  
20 10 Ethylenoxideinheiten pro OH-Gruppe, bzw. Gruppe mit acidem H. Bevorzugt sind 1 bis 6 und besonders bevorzugt 2 bis 5 Einheiten. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der eingesetzten Polyetherpolyole liegt üblicherweise zwischen 100 und 1000 g/mol. Bevorzugt werden ethoxyliertes Trimethylolpropan, ethoxyliertes Glyce-  
25 rin oder ethoxyliertes Pentaerythrol eingesetzt. Weiterhin geeignet sind sternförmige Moleküle mit mindestens 3 Armen aus PPO-PEO-Blöcken.

Erfindungsgemäß werden die Komponenten (A) und (B) zur Umsetzung  
30 in solchen Mengen eingesetzt, dass das molare Verhältnis der OH- und COOH-Gruppen 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt. Ist das genannte Verhältnis größer als die Ober- oder kleiner als die Untergrenze, so werden im Regelfalle keine wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, hypervverzweigten Polymere ausreichender Qualität  
35 mehr erhalten. Dies schließt nicht aus, dass in Spezialfällen bei geringfügiger Unter- oder Überschreitung der genannten Grenzen noch hypervverzweigte Polymere in zufriedenstellender Qualität erhalten werden können.

40 Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis der OH- und COOH-Gruppen 1,8 : 1 bis 1 : 1,8, besonders bevorzugt 1,5 : bis 1 : 1,5 und ganz besonders bevorzugt 1,25 : 1 bis 1 : 1,25.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können optional weiterhin  
45 Diole als Kettenverlängerer (V) eingesetzt werden. Durch Kettenverlängerer können die Arme von  $AB_x$ -Einheiten verlängert werden. Als Beispiel sei eine  $AVAB_x$ -Einheit genannt. Kettenverlängerer

## 7

können zur Feineinstellung gewünschter Eigenschaften des Polymers eingesetzt werden. Beispielsweise lassen sich der Gel-Punkt oder die Dichte der funktionellen Gruppen des Moleküls damit beeinflussen.

5

Die Menge eines optional zugesetzten Kettenverlängerers (V) sollte im Regelfalle 40 mol % bezüglich der eingesetzten Menge an Polyetherpolyol nicht überschreiten. Bevorzugt sollte die Menge 20 mol % nicht überschreiten. Die Menge wird weiterhin so bemessen, dass das eingangs erwähnte OH / COOH -Verhältnis auch unter Einbeziehung der OH-Gruppen von (V) eingehalten wird.

Beispiele für als Kettenverlängerer (V) geeigneten Diolen umfassen Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pinacol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  oder Polypropylenglykole  $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und  $n = 4$ . Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Zur Feineinstellung der Eigenschaften des hypervverzweigten Polymers kann weiterhin ein Kettenstopper (S) zugegeben werden. Beim Kettenstopper handelt es sich um einen monofunktionellen Alkohol oder um eine monofunktionelle Carbonsäure. Diese können mit den reaktiven funktionellen Endgruppen des wachsenden hypervverzweigten Polymeren reagieren und dienen zur Feinsteuerung der Eigenschaften, beispielsweise zu Begrenzung des Molekulargewichtes. Es können auch Gemische verschiedener Alkohole als Kettenstopper oder Gemische verschiedener Carbonsäuren als Kettenstopper eingesetzt werden. Die Verwendung einer Mischung von Alkoholen und Carbonsäuren ist im Regelfalle nicht empfehlenswert, auch wenn dies für Spezialfälle nicht absolut ausgeschlossen werden soll.

Die Menge der optional zugesetzten Kettenstopper sollte im Regelfalle 10 mol % bezüglich der Menge von (A) -für den Fall von Monocarbonsäuren- bzw. (B) -für den Fall von Monoalkoholen- nicht überschreiten. Bevorzugt werden nicht mehr als 5 mol % eingesetzt. Die Menge wird weiterhin so bemessen, dass das eingangs erwähnte OH / COOH -Verhältnis auch unter Einbeziehung der OH- bzw. COOH-Gruppen von (S) eingehalten wird.

Beispiele für Monocarbonsäuren, die als Kettenstopper (S) eingesetzt werden können, umfassen hochsiedende geradkettige oder verzweigte gesättigte Monocarbonsäuren, insbesondere C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-Carbonsäuren, wie beispielsweise Hexansäure, 2-Ethylhexansäure, Octansäure, Decansäure, Dodecansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure. Die Carbonsäuren können als solche oder auch im Form von Derivaten eingesetzt werden. Die Auswahl des Derivates ist dabei nicht beschränkt, vorausgesetzt, die Reaktion wird dadurch nicht negativ beeinflusst. Geeignete Derivate sind insbesondere die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form oder Alkylester, bevorzugt Methyl- oder Ethylester.

Beispiele geeigneter Monoalkohole umfassen hochsiedende Alkohole wie beispielsweise Benzylalkohol, 1-Dodecanol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, Glykolmonoalkylether, wie beispielsweise Glykolmonoethylether oder Polyethylenglykolmonoalkylether, bspw. Polyethylenglykolmonoethylether.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Komponenten (A) und (B) sowie -falls vorhanden- (V) und/oder (S) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators umgesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt im Regelfalle 40 bis 160°C. Außerhalb dieses Temperaturbereiches werden im Regelfalle keine im wesentlichen unvernetzten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, hyperverzweigten Polyester der für die erfindungsgemäßen Anwendungen erforderlichen Qualität mehr erreicht, auch wenn dies in Ausnahmefällen durchaus auch einmal der Fall sein kann.

Beispiele geeigneter Veresterungskatalysatoren umfassen saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren.

Beispiele saurer anorganischer Katalysatoren umfassen Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel Al(OR)<sub>3</sub> und Titanate der allgemeinen Formel Ti(OR)<sub>4</sub> als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind

aus  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylresten. Bevorzugt sind die Reste R in  $Al(OR)_3$  bzw.  $Ti(OR)_4$  jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

- 5 Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden  $R_2SnO$ , wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist.
- 10 Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppenhaltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.
- 15 20 Selbstverständlich können auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren eingesetzt werden, vorausgesetzt, durch die Kombination treten keine unerwünschten Eigenschaften auf. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen. Die Menge derartiger saurer Veresterungskatalysatoren beträgt üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator bezüglich der Summe von (A) und (B) sowie optional (V) und/oder (S).
- 30 Bei dem Veresterungskatalysator kann es sich weiterhin um ein Enzym handeln. Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas* spp., *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus* spp. und *Bacillus thermoglucosidasius*. Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.
- 40 45 Bevorzugt wird das Enzym in immobilisierter Form eingesetzt, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus

## 10

Kurt Faber, "Biotransformations in Organic Chemistry", 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 "Immobilization" Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

5

Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10-15 Gew.-% bezüglich der Summe von (A) und (B) sowie optional (V) und/oder (S).

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch einfaches Erwärmen von (A) und (B) sowie optional (V) und (S) mit dem Veresterungskatalysator auf die gewünschte Temperatur durchgeführt werden. Es kann aber auch in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt werden. Geeignet sind insbesondere Kohlenwasserstoffe wie hoch-
- 15 siedende Paraffine oder Aromaten. Als Beispiele seien Toluol, Ethylbenzol oder Xylol genannt. Die Menge an Lösungsmittel wird vom Fachmann je nach der Art der gewünschten Reaktionsführung bestimmt.
- 20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv gearbeitet werden, welches zu Beginn der Reaktion zugesetzt wird. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Man kann auch während der Reaktion weiteres
- 25 Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen.

- Besonders vorteilhaft ist es, gebildetes Wasser oder gebildeten Alkohol (beim Einsatz von Estern) abzudestillieren. Um Lösemittelverluste zu vermeiden, ist es weiterhin empfehlenswert, Wasser vom Lösemittel zu trennen, beispielsweise mittels eines Wasserabscheiders, und das vom Wasser befreite Lösemittel wieder in das Reaktionsgemisch zurückzuführen. Um gebildetes Reaktionswasser möglichst effizient zu entziehen ist es regelmäßig empfehlens-
- 30 wert, die Reaktion unter vermindertem Druck durchzuführen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion bei einem Druck von weniger als 500 mbar durchgeführt.

- Die für die Reaktion vorteilhaftesten Bedingungen richten sich weiterhin nach der Art des eingesetzten Katalysators. Wird ein Enzym eingesetzt, ist es im Regelfalle empfehlenswert, ein Lösemittel einzusetzen. Bewährt als Lösemittel hat sich beispielsweise Toluol. Weiterhin beträgt die bevorzugte Temperatur bei dieser Variante 40 bis 120°C. Besonders bevorzugt sind 50 bis 80°C
- 45 und ganz besonders bevorzugt 65 bis 75°C. Bevorzugt zur Durchfüh-

## 11

Der Druck bei der Reaktion ist ein Druck von 100 bis 500 mbar, besonders bevorzugt 150 bis 350 mbar.

Werden saure anorganische, metallorganische oder organische Ver-  
5 esterungskatalysatoren eingesetzt, kann besonders vorteilhaft  
ohne zusätzliches Lösemittel gearbeitet werden. Die bevorzugte  
Temperatur bei dieser Variante der Reaktion beträgt 60 bis 160°C.  
Besonders bevorzugt sind 80 bis 150°C. Bevorzugt wird bei dieser  
Variante mit einem Druck von weniger als 100 mbar gearbeitet und  
10 besonders bevorzugt sind 10 bis 80 mbar. Intensive Durchmischung  
des Reaktionsansatzes ist bei beiden Varianten empfehlenswert.

In vielen Fällen können die mittels des erfindungsgemäßen Verfah-  
rens erhaltenen hypervverzweigten, wasserlöslichen oder wasser-  
15 dispergierbaren Polyester vorteilhaft ohne weitere Aufarbeitung  
verwendet werden. Reste fester Katalysatoren können, gegebenen-  
falls nach Zugabe von Lösemittel, durch Filtration entfernt wer-  
den und das Lösemittel kann anschließend im Vakuum wieder abgezo-  
gen werden. Falls gewünscht kann die Reinigung der Polymere nach  
20 dem Polymerfachmann prinzipiell bekannten Verfahren, wie  
beispielsweise Umfällen erfolgen.

Die durch das Verfahren entstandenen wasserlöslichen oder wasser-  
dispergierbaren, hypervverzweigten Polyester weisen je nach dem  
25 Verhältnis der eingesetzten Komponenten (A) und (B) terminale OH-  
Gruppen, terminale COOH-Gruppen oder sowohl OH- wie COOH-Gruppen  
auf. Sie weisen weiterhin auch seitenständige OH- und/oder COOH-  
Gruppen auf (siehe Schema Abb. 1). Falls Carbonsäureester als  
Ausgangsmaterial eingesetzt worden sind, handelt es sich selbst-  
30 verständlich auch bei den Endgruppen nicht um freie COOH-Gruppen,  
sondern um COOR-Gruppen. Ganz oder überwiegend OH-terminierte  
Polymere werden erhalten, indem man pro mol Dicarbonsäure (A) 1  
mol Polyetherpolyol (B) einsetzt. Ganz oder überwiegend COOH-ter-  
minierte Polymere werden erhalten, indem man pro mol (B) mit n  
35 OH-Gruppen (n-1) mol der Dicarbonsäure (A) einsetzt.

In einer weiteren Variante der Erfindung können die hypervver-  
zweigten Polyester noch mit einem geeigneten Funktionalisierungs-  
reagenz (F), welches entweder mit den terminalen OH-Gruppen oder  
40 den terminalen COOH-Gruppen oder auch allgemein mit COOH- und OH-  
Gruppen reagieren kann, umgesetzt. Auf diese Art und Weise lassen  
sich je nach der vorgesehenen Verwendung des hypervverzweigten  
Polymers genau passende Endgruppen in das hypervverzweigte Polymer  
einbauen. Die Funktionalisierung kann bevorzugt unmittelbar im  
45 Anschluss an die Polymerisation ohne weitere Aufarbeitung des hy-  
pervverzweigten Polymers erfolgen. Sie kann aber selbstverständ-



## 12

lich auch erst nach Isolierung und/oder Aufarbeitung des hyperverzweigten Polymers in einem zusätzlichen Schritt erfolgen.

Insbesondere zur Funktionalisierung geeignet sind Funktionalisierungsreagenzien, bei den es sich um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäuren oder deren Derivaten, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monocarbonsäuren oder deren Derivaten, aliphatischen oder aromatischen Monoalkohole, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoalkoholen, aliphatischen oder aromatischen Monoaminen, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoaminen, aromatischen oder aliphatischen Monoisocyanaten, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoisocyanaten, Carbo-diimidgruppen enthaltende Verbindungen oder Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen handelt

Im folgenden seien beispielhaft einige Möglichkeiten zur nachträglichen Funktionalisierung aufgezeigt, ohne dass die Erfindung auf die geschilderten Beispiele beschränkt wäre.

Durch Umsetzung mit Diolen, wie beispielsweise Ethylenglykol, lassen sich noch vorhandene COOH-Gruppen umsetzen und im wesentlichen nur OH-Gruppen aufweisende Produkte erhalten. Es hat sich bewährt, die Dirole im Überschuss einzusetzen, und den verbleibenden Rest nach der Reaktion abzutrennen.

Umgekehrt lassen sich durch Umsetzung mit Dicarbonsäuren, wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Adipinsäure, insbesondere in Form von deren Anhydriden noch vorhandene OH-Gruppen umsetzen, und im wesentlichen nur COOH-Gruppen aufweisende Polymere erhalten.

Durch Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder auch langkettigen aliphatischen Monolakoholen, wie Stearylalkohol, oder alternativ Monocarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure oder Stearinsäure lassen sich gezielt veresterte Endgruppen erzeugen.

Es können auch ungesättigte Monocarbonsäuren oder ungesättigte Monoalkohole als (F) eingesetzt werden, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Vinylalkohol, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat oder auch natürliche Öle wie beispielsweise Leinöle oder Sonnenblumenöle. Dadurch werden Polymere erhalten, die besonders in strahlungshärtbaren Systemen eingesetzt werden können.

## 13

Beruhet die Funktionalisierung wie geschildert auf einer Veresterungsreaktion ist es besonders empfehlenswert, entweder vor der Funktionalisierung nicht aufzuarbeiten, oder aber die eingangs genannten Veresterungskatalysatoren einzusetzen. Bei ungesättigte Gruppen aufweisenden Funktionalisierungsagentien (F) ist es weiterhin regelmäßig empfehlenswert, nur unter milden Reaktionsbedingungen zu arbeiten. Bei der Katalyse mit Enzymen empfiehlt es sich dann, bei 20 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 70°C zu arbeiten. Bei der Katalyse mit sauren Katalysatoren beträgt die bevorzugte Temperatur 20 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis 80°C. In beiden Fällen ist die zusätzliche Verwendung eines Inhibitors für die radikalische Polymerisation empfehlenswert. Bei gesättigten Alkoholen oder Carbonsäuren können die bei der Polymerisation verwendeten Temperaturen beibehalten werden.

15

Weitere Beispiele umfassen die Einführung von terminalen Amino-  
gruppen, beispielsweise durch Umsetzung von COOH-Endgruppen mit  
Diaminen oder Polyaminen wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin,  
oder die Umsetzung von OH-Gruppen mit aliphatischen oder aromati-  
schen Diisocyanaten zur Erzeugung von Isocyanat-Endgruppen.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren  
hyperverzweigten Polyester haben ein Molekulargewicht  $M_n$  von 300  
bis 15.000 g/mol, bevorzugt 500 bis 10.000, besonders bevorzugt  
500 bis 8000 g/mol.

Die Polydispersität  $M_w/M_n$  beträgt im Regelfalle 1,1 bis 50, bevor-  
zugt 1,2 bis 40, besonders bevorzugt 1,2 bis 20.

Die Hydroxylzahlen der erfindungsgemäßen Polyester betragen im  
Regelfalle 50 bis 1000 mg KOH/g und bevorzugt 100 bis 800 mg  
KOH/g.

Die Säurezahlen betragen im Regelfalle 0 bis 200 mg KOH/g und  
bevorzugt 1 bis 100 mg KOH/g.

Sie weisen im Regelfalle eine gute bis sehr gute Löslichkeit in  
Wasser auf, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in  
einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen  
Polyester in Wasser herstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpar-  
tikel erkennbar sind.

In einer weiteren Ausführungsform lassen sich auch etwas weniger  
hydrophile Polyester herstellen, die nicht mehr wasserlöslich,  
aber sehr gut wasserdispergierbar sind. Hier können stabile

## 14

Dispersionen mit Feststoffgehalten bis zu 50 Gew.% erhalten werden.

Allgemein sind die erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polyester  
5 auch in Alkoholen oder wässrigen Lösemittelmischungen gut löslich. Der Grad der Hydrophilie kann durch die Auswahl der Komponenten (A) und (B) sowie gegebenenfalls (V), (S) und (F) geregelt werden.

- 10 Die erfindungsgemäßen, hyperverzweigten Polyester weisen im wesentlichen keine intermolekulare Vernetzung auf. Sie zeichnen sich durch besonders geringe Anteile von Verharzungen und Verfärbungen aus.
- 15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen hyperverzweigten, wasserlöslichen Polyester zur Herstellung von Klebstoffen, Druckfarben, wie beispielsweise Flexo- und/oder Tiefdruckfarben, Beschichtungen, Überzügen und Lacken. Naturgemäß eignen sie sich ganz besonders  
20 für Produkte auf Wasserbasis. Klebe-, Druck-, Überzugs- oder Lackschichten, die die erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polyester enthalten, weisen eine ausgezeichnete Haftung auf verschiedensten Substraten auf.
- 25 Zu diesem Zwecke können die hyperverzweigten Polyester einerseits als solche verwendet werden. Sie können aber auch vorteilhaft zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten, beispielsweise Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen und Polyethern verwendet werden, die ihrerseits zu  
30 den oben genannten Produkten weiter verarbeitet werden. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydroxylgruppen-terminierten hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyestern zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten Polycarbonaten, Polyestern oder Polyurethanen.
- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren ist hoch flexibel: Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich nach dem Baukastenprinzip mittels nur weniger Komponenten eine große Anzahl unterschiedlichster Produkte erhalten. Es erlaubt somit eine besonders  
40 gute Anpassung der gewünschten Produkteigenschaften an die jeweils gewünschte Verwendung.

## 15

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Liste verwendeter Chemikalien und Abkürzungen:

- |    |             |  |
|----|-------------|--|
| 5  | PG-3        | Polyglycerol - 3 (Fa. Solvay)                                  |
|    | TMPEO       | Ethoxyliertes Trishydroxymethylpopan (Lupranol® VP 9266, BASF) |
|    | GlyEO       | Ethoxyliertes Glycerin (Lupranol® VP 9209, BASF)               |
|    | Novozym®435 | Lipase aus Candida Antartica B auf festem Träger, Fa.          |
| 10 |             | Novozymes Biotech Inc., Dänemark                               |
|    | Fascat®     | Di-n-butylzinnoxid ( 4201 E-Coat, Elf Atochem)                 |

Beispiel 1: Adipinsäure / PG-3, Enzymatische Katalyse

- 15 Adipinsäure (88 g, 0.60 mol) und PG-3 (120 g, 0,44 mol) wurden unter Rühren in 80 ml Toluol in einem Dreihalskolben mit Ausrüstung für Reaktionen unter Vakuum bei 70°C gelöst 14 g des Enzym-Katalysators Novozym® 435 wurden zugegeben, und es wurde  
20 bei vermindertem Druck (300 mbar) bei 70°C polymerisiert, um das während der Polykondensation gebildete Wasser zu entfernen. Das Wasser wurde in einer Destillationsapparatur zur azeotropen Destillation von ebenfalls abdestilliertem Toluol getrennt und  
25 das Toluol wieder in den Reaktor zurückgeführt.

- Nach 9 h Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung filtriert, um das geträgerte Enzym abzutrennen. Das Toluol wurde anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt, und die letzten Spuren von Toluol wurde im Hochvakuum (< 10 mbar) bei 50 bis 100°C ent-  
30 fernt.

- Es wurde ein honigartiger, viskoser, farbloser bis leicht gelblicher hyperverzweigter Polyester erhalten. Der Polyester war sehr gut in Wasser löslich. Die Eigenschaften des erhaltenen  
35 Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel 2: Adipinsäure / PG-3, Saure Katalyse

- 40 Adipinsäure (1306 g, 8,95 mol) und PG-3 (1774 g, 7,45 mol) wurden unter Rühren in einem Dreihalskolben mit Ausrüstung für Reaktionen unter Vakuum bei 130°C aufgeschmolzen. 2,05 g des sauren Katalysators Fascat® wurden zugegeben, und es wurde bei vermindertem Druck (50 mbar) bei 130°C polymerisiert, um das während der  
45 Polykondensation gebildete Wasser zu entfernen.

## 16

Nach 9 h Reaktionszeit wurde ein honigartiger, viskoser, farb-  
loser bis leicht gelblicher hyperverzweigter Polyester erhalten.  
Der Polyester war sehr gut in Wasser löslich. Die Eigenschaften  
des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Beispiel 3: Adipinsäure / TMPEO, Enzymatische Katalyse

Adipinsäure (22 g, 0.15 mol) und TMPEO (198 g, 0,295 mol) wurden  
10 unter Rühren in 25 ml Toluol wie in Beispiel 1 beschrieben umge-  
setzt. Es wurden 7 g des Enzym-Katalysators Novozym® 435 einge-  
setzt und bei einem Druck von 200 bis 250 mbar gearbeitet.

Nach 16 h Reaktionszeit wurde der hyperverzweigte Polyester wie  
15 beschrieben aufgearbeitet.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zu-  
sammengefasst.

20

Beispiel 4: Adipinsäure / TMPEO, Saure Katalyse

Adipinsäure (51,9 g, 0,355 mol) und TMPEO (198 g, 0,295 mol) wur-  
den wie in Beispiel 2 beschrieben umgesetzt. Es wurden 0,20 g Fa-  
25 scat® verwendet und bei einem Druck von 70 mbar gearbeitet.

Die Reaktionszeit betrug 23 h. Die Eigenschaften des erhaltenen  
Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

30

Beispiel 5: Adipinsäure / GlyEO, Enzymatische Katalyse

Adipinsäure (29,3 g, 0.20 mol) und GlyEO (62,3 g, 0,17 mol) wur-  
den unter Rühren in 25 ml Toluol wie in Beispiel 1 beschrieben  
35 umgesetzt. Es wurden 7 g des Enzym-Katalysators Novozym® 435 ein-  
gesetzt und bei einem Druck von 200 bis 250 mbar gearbeitet.

Nach 16 h Reaktionszeit wurde der hyperverzweigte Polyester wie  
beschrieben aufgearbeitet.

40

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zu-  
sammengefasst.

45

## 17

## Beispiel 6: Adipinsäure / GlyEO, Saure Katalyse

Adipinsäure (80 g, 0,55 mol) und GlyEO (169,6 g, 0,46 mol) wurden wie in Beispiel 2 beschrieben umgesetzt. Es wurden 0,60 g Fascat® 5 verwendet und bei einem Druck von 60 mbar gearbeitet.

Die Reaktionszeit betrug 22 h. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

10

## Beispiel 7: Adipinsäure / PG-3 / Stearinsäure als Kettenstopper (S), Saure Katalyse

Adipinsäure (99 g, 0,68 mol), PG-3 (135 g, 0,56 mol) und Stearinsäure (15,8 g; 0,056 g entspricht 8,2 mol % bzgl. Adipinsäure) wurden bei 100°C aufgeschmolzen wie in Beispiel 2 beschrieben aufgeschmolzen. Es wurden 0,16 g Fascat® zugegeben und bei einem Druck von 60 mbar und einer Temperatur von 130°C polymerisiert.

20 Die Reaktionszeit betrug 8 h. Es wurde ein wachsartiger, hyperverzweigter Polyester erhalten. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

## 25 Beispiel 8: Adipinsäure / PG-3 / Glycerinmonostearat als Kettenverlängerer (V), Saure Katalyse

Adipinsäure (99 g, 0,55 mol), PG-3 (135 g, 0,56 mol) und Glycerinmonostearat (20,1 g; 0,056 g entspricht 10 mol % bzgl. PG-3) wurden bei 130°C aufgeschmolzen wie in Beispiel 2 beschrieben aufgeschmolzen. Es wurden 0,16 g Fascat® zugegeben und bei einem Druck von 60 mbar und einer Temperatur von 130°C polymerisiert.

35 Die Reaktionszeit betrug 15 h. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

## 40 Beispiel 9: Adipinsäure / PG-3 / Ethylenglykol als Kettenverlängerer (V), Saure Katalyse

Adipinsäure (102,6 g, 0,70 mol), PG-3 (150 g, 0,625 mol) und Ethylenglykol (2,65 g; 0,043 mol entspricht 6,9 mol % bzgl. PG-3) wurden bei 130°C aufgeschmolzen wie in Beispiel 2 beschrieben aufgeschmolzen. Es wurden 0,17 g Fascat® zugegeben und bei einem Druck von 60 mbar und einer Temperatur von 130°C polymerisiert.

## 18

Die Reaktionszeit betrug 21 h. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

## 5 Beispiel 10: Phthalsäureanhydrid / PG-3, Saure Katalyse

Phthalsäureanhydrid (99,2 g, 0,67 mol) und PG-3 (150,8 g, 0,625 mol) wurden bei 130°C in der in Beispiel 2 beschriebenen Apparatur aufgeschmolzen. Es wurden 0,20 g Fascat® zugegeben und bei einem  
10 Druck von 150 mbar und einer Temperatur von 150°C polymerisiert. Nach 16 h Reaktionszeit wurde der Druck auf 50 mbar vermindert und weitere 3 h bei diesem Druck polymerisiert.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zu-  
15 sammengefasst.

Beispiel 11: Cyclohexan-1,2-Dicarbonsäureanhydrid / PG-3, Saure Katalyse

20 Cyclohexan-1,2-Dicarbonsäureanhydrid (101,6 g, 0,695 mol) und PG-3 (148 g, 0,62 mol) wurden bei 130°C in der in Beispiel 2 beschriebenen Apparatur aufgeschmolzen. Es wurden 0,30 g Fascat® zugegeben und bei Normaldruck und einer Temperatur von 150°C  
25 polymerisiert. Nach 4,5 h Reaktionszeit wurde der Druck auf 60 mbar vermindert und weitere 9 h bei diesem Druck polymerisiert.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zu-  
30 sammengefasst.

Vergleichsbeispiel 1

Ohne Polyetherpolyol

35 Adipinsäure /Trimethylolpropan /Saure Katalyse

Adipinsäure (702 g, 4,8 mol), Trimethylolpropan (537 g, 4 mol), 2,4 g Fascat® sowie 200 g Toluol wurden unter Stickstoff auf 125  
40 bis 130°C erhitzt und gebildetes Wasser mit einem Wasserabscheider abgeschieden. Nach 11h Reaktionsdauer wurde das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert. Der viskose, hyperverzweigte Polyester war in Butylacetat oder THF löslich aber in Wasser unlöslich.

45 Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der erhaltenen hyperverzweigten Polyester sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei- spiel	Viskosität	Säurezahl [mg KOH/g Polyester]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w / M_n$	Wasserlöslich- keit
1	4.3 Poise (bei 75°C)	37	3400	5300	1.6	Sehr gut
2	2.7 Poise (bei 75°C)	117	1450	2220	1.5	Sehr gut
3	10.0 Poise (bei 50°C)	9	8000	24000	3.0	Gut
4	3.3 Poise (bei 25°C)	50	2340	5860	2.5	Gut
5	6.4 Poise (bei 50°C)	63	6600	28500	4.3	Gut
6	7.2 Poise (bei 25°C)	45	2530	5700	2.3	Gut
7	4.0 Poise (bei 75°C)	104	2300	3330	1.4	Dispergierbar
8	2.0 Poise (bei 75°C)	66	2500	4080	1.6	Dispergierbar
9	6.1 Poise (bei 75°C)	48	3100	44400	14.3	Sehr gut
10	1.7 Poise (bei 125°C)	76	n.b.	n.b.	n.b.	Dispergierbar
11	8.2 Poise (bei 100°C)	71	n.b.	n.b.	n.b.	Dispergierbar
V1	n.b.	77	1620	16170	9.9	unlöslich

Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften der in den Beispielen erhaltenen hypervernetzten Polyester

Die Säurezahl wurde nach DIN 53402 bestimmt.

$M_w$  und  $M_n$  wurden durch Gelpermeationschromatographie in THF oder Dimethylacetamid gegen PMMA als Standard bei 35°C bestimmt.

n.b.: nicht bestimmt



Verfahren zur Herstellung hyperverzweigter, wasserlöslicher Polyester

## 5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten hyperverzweigten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyestern aus Dicarbonsäuren und Polyetherpolyolen, die mindestens 10 3 OH-Gruppen aufweisen. Wasserlösliche hyperverzweigte Polyester, die durch ein derartiges Verfahren erhältlich sind und deren Verwendung zur Herstellung von Druckfarben, Klebstoffen, Beschichtungen, Lacken und Überzügen.

15

20

25

30

35

40

45